

Basic azo dyes.

Publication number: EP0159549
Publication date: 1985-10-30
Inventor: COLBERG HORST DR
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- international: **C09B44/06; C09B44/00;** (IPC1-7): C09B44/06
- european: C09B44/06
Application number: EP19850103384 19850322
Priority number(s): DE19843413022 19840406

Also published as:

US4652632 (A1)
JP60229954 (A)
DE3413022 (A1)
EP0159549 (B1)

Cited documents:

DE2050246
US2219280
FR1169603

Report a data error here

Abstract not available for EP0159549

Abstract of corresponding document: **US4652632**

Naphtholazo benzoylalkylene amines and salts thereof which are useful as dyes for acid-modified fibers, leather and paper, and which are represented by the formula wherein n is 0 or 1, A is an anion, R is C2- to C4-alkylene R1 and R2 independently of one another are C1- to C4-alkyl, methoxyethyl, cyclohexyl, and R1 and R2 together are +TR and R3 is methyl, ethyl or hydroxyethyl.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 159 549
A1

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 85103384.5

Int. Cl.: C 09 B 44/06

Anmeldetag: 22.03.85

Priorität: 06.04.84 DE 3413022

Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

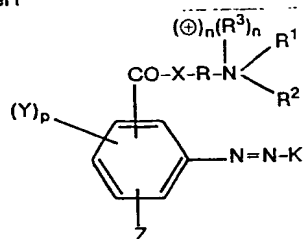
Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.10.85
Patentblatt 85/44

Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB IT LI

Erfinder: Colberg, Horst, Dr., Tilsiter Strasse 9,
D-6707 Schifferstadt (DE)

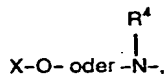
Basische Azofarbstoffe.

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I



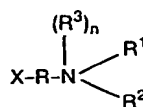
(A[⊖])_m

in der
Y Wasserstoff, Chlor, Brom oder Nitro,
Z Wasserstoff, Chlor, Brom, Sulfonsäureester oder gegebenenfalls substituiertes Sulfamoyl,



R gegebenenfalls durch Sauerstoff oder

R⁵
|
-N- unterbrochenes Alkyl,
m die Zahlen 1 oder 2,
n die Zahlen 0 oder 1,
p die Zahlen 1 oder 2,
R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl oder
R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoff einen Heterocyclus,
R³ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,
K der Rest einer Kupplungskomponente der Naphtholreihe und
A[⊖] ein Anion sind, wobei
R⁴ gegebenenfalls substituiertes Alkyl und
R⁵ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl sind und der Rest



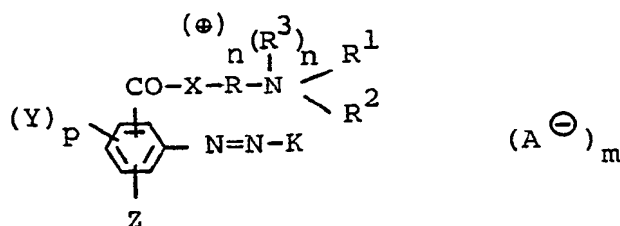
auch einen gegebenenfalls substituierten Piperazinrest bedeutet.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich zum Färben sauer modifizierter Fasern, von Leder oder Papier.

ACTORUM AG

Basische Azofarbstoffe

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der

Y Wasserstoff, Chlor, Brom oder Nitro,

Z Wasserstoff, Chlor, Brom, Sulfonsäureester oder gegebenenfalls substituiertes Sulfamoyl,

X -O- oder $\text{---} \text{N} \text{---} \text{R}^4$,

R gegebenenfalls durch Sauerstoff oder $\text{---} \text{N} \text{---} \text{R}^5$ unterbrochenes Alkyl,

m die Zahlen 1 oder 2,

n die Zahlen 0 oder 1,

p die Zahlen 1 oder 2,

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl oder

R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoff einen Heterocyclus,

R^3 Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

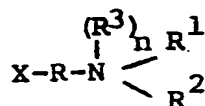
K der Rest einer Kupplungskomponente der Naphtholreihe und

A^\ominus ein Anion sind, wobei

R^4 gegebenenfalls substituiertes Alkyl und

R^5 Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl sind und der Rest

Bg/P



auch einen gegebenenfalls substituierten

Piperazinrest bedeutet.

5

Einzelne Reste Z sind neben den bereits genannten z. B.
 SO_2NH_2 , SO_2NHCH_3 , $\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$, $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_7$, $\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_9$,
 $\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$,

10 $\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$, $\text{SO}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array}$, $\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$,

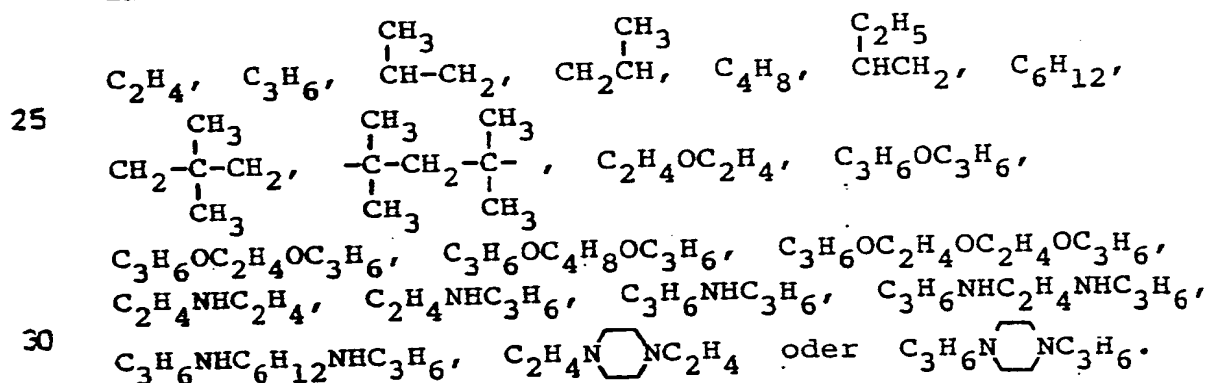
$\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$,
 $\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $\text{SO}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 $\text{SO}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{SO}_2\text{OC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)_2$ oder
 $\text{SO}_2\text{OC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

15

Für Z sind Wasserstoff, Chlor oder Brom besonders bevorzugt.

20 Gegebenenfalls substituierte Alkylenreste R haben z. B.
 2 bis 10 C-Atome, bevorzugt sind C_2 - oder C_3 -Reste.

Im einzelnen sind beispielsweise zu nennen:



35

- Alkylreste R^1 und R^2 haben in der Regel 1 bis 14 C-Atome und können z. B. durch N-Cycloalkylamino, N,N-Di- C_1 - bis - C_5 -alkylamino, Hydroxy oder C_1 - bis C_8 -Alkoxy substituiert sein. Ferner sind Allyl, Methallyl oder C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl zu erwähnen.

Im einzelnen seien beispielsweise neben den bereits aufgeführten folgende Reste genannt:

- Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl,
 10 n-Amyl, i-Amyl, n-Hexyl, i-Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, Hydroxybutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cyclooctyl, N,N-Dimethylaminoethyl, N,N-Diethylaminoethyl, N,N-Dipropylaminoethyl, N,N-Dibutylaminoethyl,
 15 3-(N,N-Dimethylamino)-propyl, 3-(N,N-Diethylamino)-propyl, 3-(N,N-Dipropylamino)-propyl oder 3-(N,N-Dibutylamino)-propyl, N-Cyclohexylaminoethyl, 3-(N-Cyclohexylamino)-propyl, 3-(N-Cyclooctylamino)-propyl, N-Methyl-N-cyclohexylaminoethyl, 3-(N-Methyl-N-cyclohexylamino)-propyl,
 20 Benzyl, Phenethyl, Phenyl oder Toly.

R^1 und R^2 können zusammen mit dem Stickstoff z. B. die Reste folgender Heterocyclen bilden:

- Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Piperazin, das am Stickstoff durch Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i-, sec.-Butyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Aminoethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2- oder 3-Aminopropyl substituiert sein kann,
 25 Imidazol, das in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl substituiert sein kann oder N-3-(C_1 - bis C_{12})-Alkyl- oder Vinyl-imidazol, das in 2- und/oder 4-Stellung noch durch Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl substituiert sein kann.

Der Rest $\begin{array}{c} (R^3) \\ | \\ N \\ \diagup \quad \diagdown \\ R^1 \quad R^2 \end{array}$ kann auch eine Gruppe der Formel



Für R^3 kommen daneben z. B. C_1 - bis C_{12} -Alkyl oder C_2 - bis C_4 -Hydroxyalkyl wie Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n- oder i-Butyl, n- oder i-Amyl, n- oder i-Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Dodecyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, Hydroxybutyl, Benzyl, $CH_2CH_2(OH)CH_2Cl$ oder $CH_2CH(OH)CH_2OH$ in Betracht.

15 Vorzugsweise steht R^3 für C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_2 - bis C_4 -Hydroxyalkyl oder Benzyl.

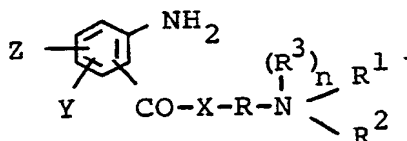
Für R^3 sind Methyl, Ethyl, C_2 - und C_3 -Hydroxyalkyl besonders bevorzugt.

20 Für R^4 sind vorzugsweise CH_3 , C_2H_5 und C_2H_4OH zu nennen.

Als Kupplungskomponenten K sind α -Naphthol, Naphthalindiole, Chlornaphthole, Alkylnaphthole und insbesondere β -Naphthol zu nennen.

25 Anionen A^\ominus sind z.B.: Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat, Sulfat, Nitrat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Tetrachlorozinkat, Aminosulfonat, Methylsulfonat, Methylsulfat, Ethylsulfat, 30 Formiat, Acetat, Hydroxyacetat, Aminoacetat, Methoxyacetat, Propionat, Lactat, Maleinat, Malonat, Citrat, Benzoat, Phthalat, Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, Oleat oder Dodecylbenzolsulfonat.

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I kann man
z. B. Amine der Formel



diazotieren und mit einer Kupplungskomponente der Formel

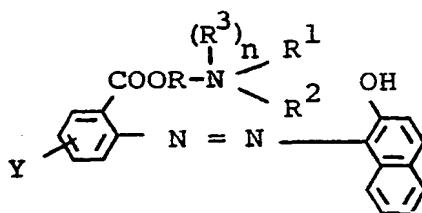


umsetzen.

Einzelheiten der Herstellung können den Beispielen ent-
nommen werden.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich zum Färben von
sauer modifizierten Fasern wie Polyacrylnitril oder Poly-
estern, Leder und insbesondere Papier. Auch läßt sich insbe-
sondere Papier mit Druckfarben bedrucken, die wäßrige
Lösungen von Säureadditionssalzen von I enthalten. In Form
der Basen oder Salze mit längerkettigen Carbon- oder Sulfon-
säuren wie Ölsäure oder Dodecylbenzolsulfosäure kommen sie
auch z.B. für Kugelschreiberpasten, als Solventfarbstoffe oder
für nicht wäßrige Druckfarben in Betracht. Mit entsprechenden
Anionen sind die Farbstoffe als Säureadditionssalze auch
leicht in Wasser und organischen Lösungsmitteln löslich, so
daß sie sich zur Herstellung von flüssigen Konzentraten eignen.







Von besonderer Bedeutung sind Verbindungen der Formel I a



In der R bis R³ und Y die angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugt für Y sind dabei Wasserstoff und Nitro und für
R C₂H₄, C₃H₆, -CH(CH₃)CH₂ oder C₄H₈.

5

R¹ und R² sind vorzugsweise: H, CH₃, C₂H₅, n-, i-C₃H₇,
n-, i-, sec.-C₄H₉, C₂H₄OCH₃, , , ,
, ,  oder Cyclohexyl und

10

R³ CH₃, C₂H₅, C₂H₄OH.

15

In den folgenden Beispielen beziehen sich Angaben über
Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf
das Gewicht.

20

25

30

35

Beispiel 1

Herstellung der Diazokomponente: Zu 326 Teilen Isatosäure-anhydrid in 1000 Teilen Dioxan tropft man bei 60 °C

5 187 Teile Dimethylamino-ethanol zu. Man rührt 1 Stunde nach, engt im Wasserstrahlvakuum ein und destilliert im Feinvakuum. Bei 160 °C/0,1 Torr gehen 402 Teile Anthranilsäure-2'-dimethylaminoethylester über.

10 23,6 Teile Anthranilsäure-2'-dimethylaminoethylester werden in einem Gemisch aus 125 Teilen Wasser, 125 Teilen Eisessig und 50 Teilen konz. Salzsäure gelöst und nach dem Abkühlen auf 5 °C mit 34,5 Tl. einer 23 %igen wäßrigen Lösung von Natriumnitrit tropfenweise versetzt. Nach drei Stunden

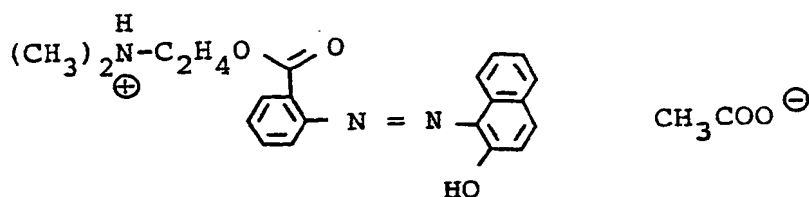
15 wird überschüssiges Nitrit durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört.

14,4 Teile 2-Naphthol werden in 50 Teilen 2 N-Natronlauge und 150 Teilen Wasser warm gelöst und bei Raumtemperatur

20 zur Diazoniumsalzlösung gegeben. Zur Kupplung wird mit Ammoniakwasser pH = 4 eingestellt. Nach dem Rühren über Nacht wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und gut abgepreßt. Nach der Trocknung im Wärmeschränk erhält man

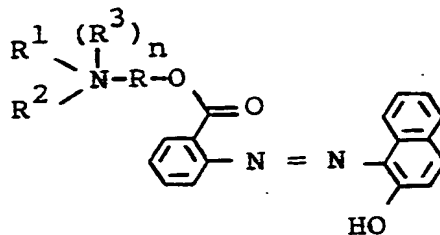
25 21 Teile hellrotes Pulver. Der Farbstoff läßt sich mit Eisessig und Wasser zu einer stabilen 20 %igen Flüssigeinstellung auflösen. Er färbt Papierstoff brillant orange. Das Abwasser ist nur schwach gefärbt. Die gefärbten Papiere lassen sich durch Hydrosulfit bleichen. Die Verbindung entspricht der Formel

30



35

Analog dem beschriebenen Verfahren lassen sich weitere Farbstoffe herstellen, die im Farbton und der Affinität zu Papierstoff weitgehend dem Beispiel 1 entsprechen.



Beispiel Nr.	-R-NR ¹ R ²
2	-C ₂ H ₄ N(CH ₃) ₂
15 3	-C ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂
4	-C ₂ H ₄ N(C ₃ H ₇) ₂
5	-C ₂ H ₄ N(CH(CH ₃) ₂) ₂
20 6	-C ₂ H ₄ N(C ₄ H ₉) ₂
7	-C ₂ H ₄ N(CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃) ₂
25 8	-C ₂ H ₄ N(CH(CH ₃)C ₂ H ₅) ₂
9	-C ₂ H ₄ NHCH ₃
10	-C ₂ H ₄ NHC ₂ H ₅
30 11	-C ₂ H ₄ N(CH ₂) ₅
12	-C ₂ H ₄ N(CH ₂) ₆
35 13	-C ₂ H ₄ N(CH ₂) ₄ O






112-03-05

0159549

BASF Aktiengesellschaft

- 9 -

O.Z. 0050/37054

Beispiel	$-R-NR^1R^2$
14	$-C_2H_4N$ 
5	15
15	$-C_2H_4N$  $-CH_3$
16	$-C_2H_4N$  $-C_2H_5$
10	17
17	$-C_2H_4NH$ 
18	$-C_2H_4N$ 
19	$-C_2H_4N(C_2H_4OCH_3)_2$
15	20
20	$-C_2H_4N(C_2H_4OC_2H_5)_2$
21	$-CH-CH_2-N(CH_3)_2$ $ $ CH_3
22	$-CH-CH_2-N(C_2H_5)_2$ $ $ CH_3
20	23
23	$-CH-CH_2-N(C_3H_7)_2$ $ $ CH_3
24	$-CH-CH_2-N(CH-CH_3)_2$ $ $ $ $ CH_3 CH_3
25	25
25	$-CH-CH_2-N(C_4H_9)_2$ $ $ CH_3
26	$-CH-CH_2-N(CH_2-CH-CH_3)_2$ $ $ $ $ CH_3 CH_3
30	27
27	$-CH-CH_2-N(CHCH_2CH_2)_2$ $ $ $ $ CH_3 CH_3
28	$-CH-CH_2NHCH_3$ $ $ CH_3
35	

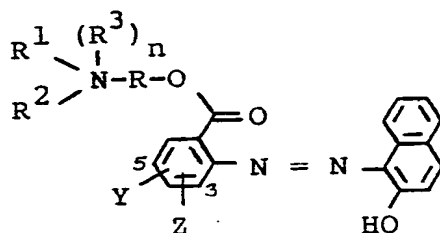
Beispiel Nr.	-R-NR ¹ R ²
29	$\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-NHC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
30	$\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
31	$\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
32	$\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{NCH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
33	$\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{NC}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
34	$\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-NH} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{H} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
35	$\begin{array}{c} \text{-CHCH}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
36	$\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
37	$\text{-C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$
38	$\text{-C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
39	$\text{-C}_3\text{H}_6\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
40	$\text{-C}_3\text{H}_6\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$
41	$\text{-C}_3\text{H}_6\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{N-CH}_3 \end{array}$
42	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{CH-N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

Beispiel Nr.	-R-NR ¹ R ²
5	43
	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
	44
	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6)_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
10	45
	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}-\text{N} \begin{array}{ c } \hline \text{O} \\ \hline \end{array} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
	46
	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}-\text{N} \begin{array}{ c } \hline \text{NH} \\ \hline \end{array} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
15	47
	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}-\text{N} \begin{array}{ c } \hline \text{NCH}_3 \\ \hline \end{array} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
	48
	$-\text{C}_4\text{H}_8-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
20	49
	$-\text{C}_4\text{H}_8-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
	50
	$-\text{C}_4\text{H}_8-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6)_2$
	51
	$-\text{C}_4\text{H}_8-\text{N} \begin{array}{ c } \hline \text{O} \\ \hline \end{array}$
25	52
	$-\text{C}_4\text{H}_8-\text{N} \begin{array}{ c } \hline \text{NH} \\ \hline \end{array}$
	53
	$-\text{C}_4\text{H}_8-\text{N} \begin{array}{ c } \hline \text{NCH}_3 \\ \hline \end{array}$

30

35

Analog Beispiel 1 lassen sich aus den entsprechenden halogenierten bzw. sulfochlorierten Derivaten des Isatosäureanhydrids weitere Farbstoffe herstellen, die Papier brillant orange färben.



Bsp. Nr.	$\begin{array}{c} (R^3)_n \\ \\ \text{COOR}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ R^1 \quad R^2 \end{array}$	Y	Z
54	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	5-Cl	H
55	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}$ (piperidine ring)	5-Cl	H
56	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	5-Br	H
57	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}$ (piperidine ring)	5-Br	H
58	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	3-Cl	5-Br
59	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	5-Br	3-Cl
60	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H	$5-\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$

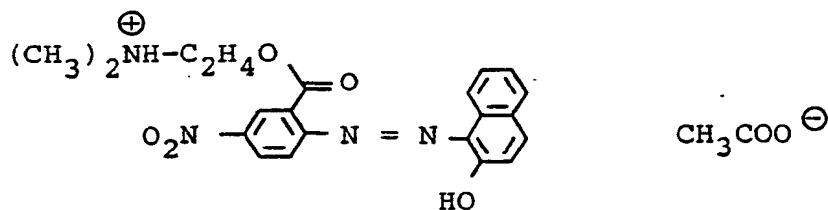
Beispiel 61

Diazokomponente: 187,2 Teile 5-Nitroisatosäureanhydrid werden bei 60 °C in ein Gemisch aus 600 Teilen Dioxan und 85 Teilen N,N-Dimethylethanolamin eingetragen. Nach Ende der Gasentwicklung kühlt man auf Raumtemperatur ab, filtriert und rührt das Filtrat in viel Wasser ein. Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 125 Teile. Nach Umkristallisation aus wäßrigem Ethanol ergibt die Elementaranalyse in Prozent

$C_{11}H_{15}O_4N_3$	ber.	C 52,2	H 6,0	O 25,3	N 16,6
	gef.	C 51,6	H 5,6	O 26,5	N 16,3

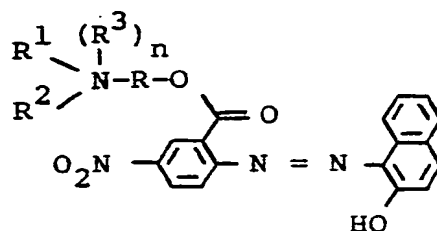
Das Diazotierungsäquivalent beträgt 261 g/val (theor. 253 g/val).

Diazotierung und Kupplung auf 8-Naphthol analog Beispiel 1 ergibt einen Farbstoff, der aus wäßrig-essigsaurer Lösung Papierstoff rot anfärbt. In saurer Lösung entspricht die Verbindung der Formel



Die nachfolgenden roten Farbstoffe lassen sich analog Beispiel 61 unter Verwendung anderer Aminoalkohole herstellen.

5



10

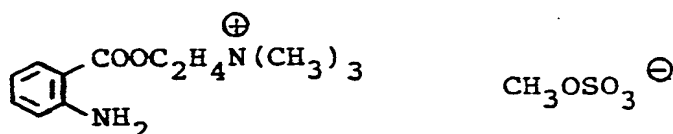
Beispiel Nr.	$\begin{array}{c} (R^3)_n \\ \\ \text{COORN} \begin{array}{l} \diagup R^1 \\ \diagdown R^2 \end{array} \end{array}$
62	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array}$
63	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
64	$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N-CH}_3 \\ \diagdown \end{array}$

15

20 Beispiel 65

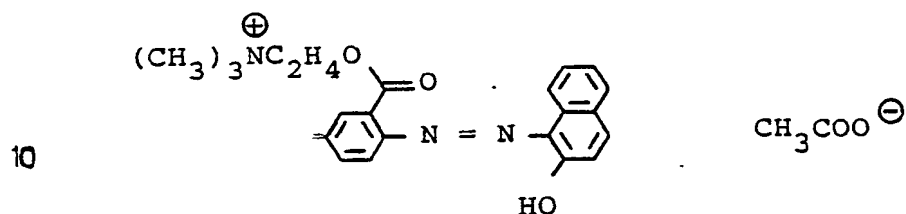
Herstellung der Diazokomponente: Nach Beispiel 1 hergestellte Diazokomponente wird destilliert. 21 Teile werden in 100 Teilen Toluol tropfenweise bei 60 °C mit 13 g Dimethylsulfat versetzt. Man rührt eine Stunde bei dieser Temperatur nach, kühlt auf Raumtemperatur und saugt den Niederschlag ab. Nach Trocknung beträgt das Diazotierungsäquivalent 355 g/val (Theorie 334 g/val. Die Verbindung entspricht der Formel

30



35

Nach Diazotierung und Kupplung analog Beispiel 1 stellt man mit Natronlauge alkalisch, dekantiert die wäßrige Phase vom schmierigen Farbstoff und löst in wäßrigem Eisessig. Der Farbstoff färbt Papierstoff brillant orange bei mäßiger Abwasseranfärbung und entspricht nun der Formel



Beispiel 66

15 Einer Suspension von 50 Teilen gebleichtem Sulfatzellstoff von ca. 30° SR in 2000 Teilen Wasser bei pH 7 werden 2 Teile einer 10-proz. essigsäuren Lösung des Farbstoffs aus Beispiel 1 zugegeben. Das Gemisch wird 15 Minuten bei 20 bis 25°C gerührt und dann mit Wasser auf 0,2 % Feststoffgehalt

20 verdünnt. Mit dieser Suspension werden auf einem Laborblattbildner Papierblätter hergestellt und die Blätter 5 Minuten bei 100°C getrocknet. Man erhält orange gefärbte Blätter. Das Abwasser ist mäßig gefärbt, die Ausblutechtheit gegen Wasser, wäßrige Sodalösung und Essigsäure gut. Verwendet man

25 statt gebleichtem Zellstoff holzhaltigen Zellstoff, so ist das Abwasser nur noch schwach gefärbt bei guten bis sehr guten Ausblutechtheiten.

30 Verwendung der Farbstoffe aus Beispiel 2 bis 65 erbringt ähnlich gute Färbeergebnisse.

Beispiel 67

In eine gerührte Suspension aus 100 Teilen eines Gemisches von 70 % gebleichtem Kiefernulfatzellstoff und 30 % gebleichtem Birkenulfatzellstoff mit ca. 30° SR im Gesamtstoff in 2000 Teilen Wasser werden 1,0 Teile des Vermahlungsproduktes aus 90 % Farbstoff nach Beispiel 1 und 10 % Amidosulfonsäure eingestreut und 10 Minuten verrührt. Nach Verdünnung mit Wasser auf 0,2 % Feststoffgehalt werden auf einem Laborblattbildner Papierblätter hergestellt und die Blätter 5 Minuten bei 100°C getrocknet. Man erhält gleichmäßig orange gefärbte Blätter mit guter Ausblutechtheit gegen Wasser.

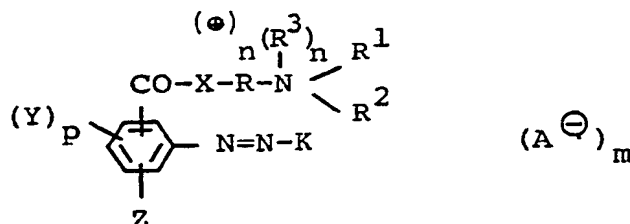
Verwendung von Vermahlungsprodukten der Farbstoffe aus Beispiel 2 bis 65 mit Amidosulfonsäure erbringt ähnlich gute Färbeergebnisse.

Beispiel 68

Eine saugfähige Papierbahn aus ungeleimtem Papier wird bei 40 bis 50°C durch eine Farbstofflösung gezogen, die sich zusammensetzt aus 0,5 Teilen Farbstoff aus Beispiel 1, 0,5 Teilen Stärke, 3 Teilen Essigsäure und 96 Teilen Wasser. Die überschüssige Farbstofflösung wird zwischen zwei Walzen abgepreßt. Die getrocknete Papierbahn ist orange gefärbt.

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der

Y Wasserstoff, Chlor, Brom oder Nitro,

Z Wasserstoff, Chlor, Brom, Sulfonsäureester oder gegebenenfalls substituiertes Sulfamoyl,

X -O- oder $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ \text{---N---} \end{array}$,R gegebenenfalls durch Sauerstoff oder $\begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ \text{---N---} \end{array}$ unterbrochenes Alkylen,

m die Zahlen 1 oder 2,

n die Zahlen 0 oder 1,

p die Zahlen 1 oder 2,

 R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl oder R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoff einen Heterocyclus, R^3 Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

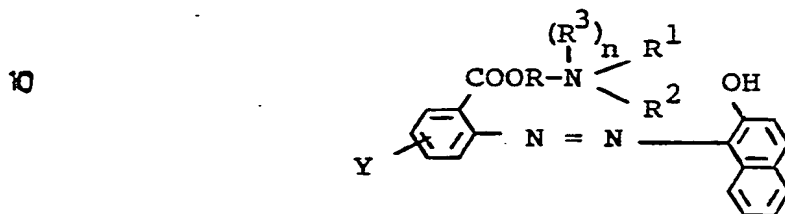
K der Rest einer Kupplungskomponente der Naphtholreihe und

 A^\ominus ein Anion sind, wobei R^4 gegebenenfalls substituiertes Alkyl und R^5 Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl sind und der Rest



5 Piperazinrest bedeutet.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel



15 in der R bis R³ und Y die angegebene Bedeutung haben.

3. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 zum
Färben und/oder Bedrucken sauer modifizierter Fasern,
von Leder, Papier oder Karton.

20

4. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 in Tinten
oder Druckfarben.

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0159549

Nummer der Anmeldung

EP 85 10 3384

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	DE-A-2 050 246 (GAF CORP.) * Patentansprüche 1-9; Seite 5, Zeile 15; Beispiele 5,6,28,29 *	1	C 09 B 44/06
X	US-A-2 219 280 (GROENACHER & SALLMANN) * Patentansprüche 1,7,18; Beispiele 1,7; Seite 3, linke Spalte, Zeile 72 - rechte Spalte, Zeile 6 *	1,3	
X	FR-A-1 169 603 (BAYER) * Seite 3, no. 11,13 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 09 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05-06-1985	Prüfer GINESTET M.E.J.
<div><div><p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p><p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p><p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p><p>A : technologischer Hintergrund</p><p>O : nichtschriftliche Offenbarung</p><p>P : Zwischenliteratur</p><p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p></div><div><p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p><p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p><p>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p><p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p></div></div>			

EPA Form 1503 03 82